

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

以薄膜分離含次微米顆粒廢水之臨界通量研究-理論與應用

(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-009-014-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人：黃志彬

計畫參與人員：江萬豪、顏士閔

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 5 月 28 日

## 以薄膜分離含次微米顆粒廢水之臨界通量研究-理論與應用(I)

Critical flux of membrane filtration for submicron particle separation: theory and practical approaches (I)

計畫編號：NSC-91-2211-E-009-014

執行期間：.91/08/01 - 92/07/31

主持人：黃志彬 交通大學環境工程研究所教授

### 一、摘要

**中文摘要 ( 關鍵字：薄膜分離、次微米粒子、PACl、PAA)**

以薄膜分離技術進行水處理可獲得良好水質，但結垢問題始終是薄膜處理上的一大限制。所謂的「結垢」又以次微米至奈米級的膠體粒子影響最大，不僅會在膜表面形成緻密的濾餅，更會在吸附、堵塞在薄膜內部，造成所謂的「不可逆結垢」，如何降低膠體微粒對薄膜的影響是本研究的重點，對次微米粒子而言，首先以最佳的混凝程序放大顆粒是不可或缺的。

本研究以新竹科學園區晶圓廠所產生的二氧化矽研磨廢水進行研究，研磨廢水中的砥粒平均粒徑在 50-200 nm 之間，傳統處理方法難見效果。一直是園區 IC 廠商環保上的一大問題。我們以 Polyaluminum chloride (PACl) 及 polyacryl amide (PAA) 分別對此股廢水進行混凝及膠凝，尋找其最佳操作參數，最後以 MF 薄膜過濾以評估顆粒放大的功效。

實驗結果顯示，以 30 mg/L 的 PACl 在 pH6 進行混凝可將 SiO<sub>2</sub> 膠體粒子有效放大至 1 微米以上，如果再加上 PAA 膠凝，可以有效將顆粒放大至 4 微米以上，對於所採用 0.5 微米 MF，可大大降低不可逆結垢阻塞，也有效提高濾液通量至約每小時 1 米。

**英文摘要(keyword: membrane separation, fouling phenomenon, sub-micron particle, CMP wastewater, pre-coagulation)**

Membrane separation is a promising technology to apply to water reclamation, but fouling phenomenon is always a serious problem on membrane filtration process. The foulant will deposit on membrane surface and adsorb onto the pore wall. The foulant inside the membrane is hardly to be removed and hence causes the so-called "irreversible fouling" such as sub-micron particles and dissolved organics. It is important to investigate an appropriate pre-treatment of membrane separation for a certain wastewater.

Silica Chemical Mechanical Polishing (CMP) wastewater from wafer manufacturing was adopted as the model wastewater containing sub-micron particles.

The diameter of the abrasive particles in this wastewater falls on the range from 50 nm to 200 nm. Existing treatment process cannot effectively remove the sub-micron particles from this wastewater.

In this research, pre-coagulation was applied to enlarge the particle diameter for lightening fouling phenomenon and enhance the permeate flux. Polyaluminum chloride (PACl) and polyacryl amide (PAA) was used as coagulant and flocculent, respectively. As the result showed, the optimum dosage was PACl of 30 mg/L and appropriate operational pH was about 6. After the coagulation and flocculation pre-treatment, the particle was hence at least greater than 4 micron in diameter and the permeate flux approached to about  $1.0 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ .

## 二、計畫緣由與目的

晶圓代工業可說是我國 80 及 90 年代的命脈，唯積體電路製程需要反覆對晶圓表面進行研磨動作以確保其表面平坦度能達到光罩投影圖案寫入的要求。據我國經濟部技術處的估算，由六吋晶圓製程提升至八吋晶圓製程，每片晶所耗水量將由 1 噸/片增加至 2.5 噸/片，耗水量隊可謂不大。近年台灣旱象頻仍，面對有限的水資源，如何提高水資源回收比例是一個非常重要的研究課題。

晶圓研磨廢水含大量次微米微粒，其粒徑在 100 nm 左右<sup>[1]</sup>，此一性質使得傳統混凝處理方法難見成效，加入大量混凝劑後顆粒沉澱性亦不見佳，產生的大量污泥反而增加了後續處理的費用。

目前園區處理此股含次微米微粒廢水的方法以併入氟系廢水合併處理、併入酸鹼廢水中稀釋或單獨化混處理三種為主，其比例分別佔半導體業者的 20%、20%、26.7%<sup>[2]</sup>。亦有業者以薄膜分離對此股廢水進行處理回收，由於次微米微粒易堵塞的特性，加上所形成濾餅極為緻密，使得薄膜處理回收的效率並不甚佳<sup>[3]</sup>。

「顆粒放大」在薄膜前處理佔有極重要的地位。因 0.1 微米以下的膠體粒子以擴散作用為主，0.1 微米以上的粒子(尤其是 1.0 微米以上)則主要受水力、重力的影響<sup>[4]</sup>，若能有效的放大顆粒，則可以藉水力控制來控制結垢的生成，濾液通量亦能大大增加，同時，顆粒放大亦可降低不可逆回復的風險。

商業用 Silica 砥粒用來為研磨晶圓表面，故其粒徑分佈非常狹窄，一般商用產品顆粒徑多在 0.1 微米附近，界達電位值在 pH 7 時在 40-50 mV 左右，在 25 °C 時的溶解度為 100-140 mg-SiO<sub>2</sub>/L<sup>[5]</sup>。

以 SiO<sub>2</sub> 砥粒模擬次微米微粒，主要考量除粒徑外，另一個主要考量是溶解性 SiO<sub>2</sub> 的結垢，當溶解二氧化矽濃度到達 150-200 mg-SiO<sub>2</sub>/L 時，其會在管線鍋爐上形成一層極難洗去的白色結垢，目前尚無已知化學品可以有效阻止其形成<sup>[6]</sup>。過去曾有學者以 Activated alumina 進行研究，但之後並無商業化的應用<sup>[7]</sup>，亦有用 Mg(OH)<sub>2</sub> 進行吸附溶解矽的研究，但操作 pH 太高，消耗鹼劑量太大。

本研究採用 PACl 對 SiO<sub>2</sub> 進行混凝，再以 PAA 進行膠凝，先以沉澱性選出較佳的操作參數，繼而再以過濾性試驗進一步優選 MF 過濾操作的參數，以驗證實際過濾的效果。

### 三、實驗設備方法

#### (1) 使用藥品

10% (w/w) 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PACl (Showa chemical Co, Japan) 配置成 1,000 mg-Al/L 的儲備溶液作為混凝劑；以 PAA (鉅邁有限公司，臺灣) 配置 100 mg/L 的儲備溶液作為膠凝劑，使用的酸鹼劑為試藥級的 NaOH 和 HCl。

#### (2) 混凝/膠凝程序

以 200rpm 快速攪拌原水，加入不同劑量的 PACl(5、10、15、20、25、0mg/L)，以 NaOH，HCl 調整 pH(3、4、5、6、7、8)，迨 pH 調整完後繼續攪拌 10 秒，轉速降為 40rpm 慢混 2 分鐘，沉澱 10 分鐘後量測上測液濁度。以上述步驟調整完 pH 後加入不同劑量 PAA(0.1、0.2、0.5 mg/L) 慢混兩分鐘。

#### (3) 過濾性測試

50 mL 經混凝/膠凝水樣在 0.65 bar 壓力下，以 0.45 μm 濾紙過濾，並以馬錶計算所需時間。

#### (4) 粒徑分析

不同條件前處理下的水樣以粒徑分析儀 Mastersizer 2000 (Malvern Inc, Great British) 量測。粒徑量測範圍為 20 nm ~ 3000 μm。

#### (5) MF 過濾試驗

使用孔徑 0.5 μm 材質 PTFE 的 MF 膜(Gore Inc, USA)，本膜材表面經化學修正後為親水性，操作負壓為 0.65 kg/cm<sup>2</sup>，有效過濾面積 0.002 平方米。

### 四、結果討論

#### 1. 含次微米顆粒廢水性質

本廢水採自新竹科學園區某晶圓代工廠，SiO<sub>2</sub> 的濃度以 ICP 量測，量測波長 212.41 nm。水質分析結果詳見表 1。

#### 2. 混凝最佳參數決定/過濾性測試

關於最佳劑量及操作 pH，本研究群以地毯式的方式探索，針對 pH 3 到 9，

及 PACl 劑量 5 到 30 mg/L，進行試驗，令其慢混完畢後靜待 2 分鐘取上澄液量測濁度，以決定最佳參數範圍。

其結果如表 2 所示，當 PACl 劑量小於 15 mg-Al/L 時，並無良好的處理效果，表中殘餘濁度小於 10 的操作參數僅六組，可明顯發現，操作 pH 以 6-7 為最佳，加藥量則需大於 25 mg-Al/L 較有保障。

又，由於 SiO<sub>2</sub> 的界達電位在 pH 7 時帶高負電，故操作 pH 在酸性時界達電位下降使得於正電的 PACl 較能發揮電雙層壓縮的作用；當操作 pH 越偏鹼性時，SiO<sub>2</sub> 所帶負電荷更高，較高劑量的 PACl 方能產生電雙層壓縮的效果。本次原水 SiO<sub>2</sub> 濃度為 810.1 mg/L，當 PACl 大於 25 時便有穩定的處理效果，如果原水 SiO<sub>2</sub> 含量更高，若以電雙層壓縮的理論來看，則 PACl 劑量可能需要更多方能達到同樣效果，實廠應用上可視尖峰值取一安全加藥量，以線上偵測裝置連動加藥量則更佳。

繼而以六組濁度小於 10 NTU 的操作參數進行過濾性試驗，進一步以過濾性來篩選沉澱性參數。如表 3 所示，PACl 劑量在 30 mg-Al/L 以上時有良好的過濾性質，但濾液中 SiO<sub>2</sub> 濃度則不論加藥劑量與操作 pH 多少均在 30mg/L 上下。

### 3. PAA 最佳加藥量測試/粒徑分析

由過濾性測試可決定最佳操作參數為 PACl 30 mg-Al/L，操作 pH 6、7。以 0.1、0.2、0.5 mg/L 的 PAA 進行過濾性測試，決定所須膠凝加藥量。所得結果如表 4。可知 pH 6 較 pH 7 為佳，PAA 以 0.1 為佳，PAA 僅須微量即有很大的助濾效果。

我們接下來對 PACl 30 mg/L，PAA 0.1-0.2 mg/L 的加藥進行粒徑分析，如圖 1 所示，發現僅加 PACl 可使粒徑放大至 1.5 μm 以上，加入 0.1-0.2 mg/L PAA 則可使顆粒放大至 4 μm 以上。可知微量的 PAA 對 SiO<sub>2</sub> 顆粒放大有極佳的效果。又，雖然 0.2 mg/L PAA 和 0.1mg/L PAA 放大效果相去無幾，但 PAA 屬高份子聚合物，對原水黏滯度影響很大，且有造成有機性不可逆回復的風險，故膠凝劑的添加以微量為佳，方不致使濾程縮短。

### 4. 薄膜過濾試驗

接下來以孔徑 0.5 μm、材質 PTFE 的親水性 MF 膜(表面經過化學處理)進行 MF 膜的過濾測試，在 0.65 kg/cm<sup>2</sup> 的壓力下過濾 500 mL 的水樣，得通量對濾液體積如圖 2，將濾液作 Silica 及 DOC 的分析，結果如表三、可以明顯發現，經過 PAA 膠凝的水樣其濾液通量幾乎為只用 PACl 混凝的兩倍，過濾體積 100mL-500mL 的平均通量約為 0.9 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> ·hr，而只以 PACl 混凝的通量約為 0.45 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> ·hr。可知顆粒放大對薄膜處理而言具有良好的提高通量的效果，混凝前處理是極有意義的。

## 五、結論

含次微米顆粒原水若先以混凝處理，可有效放大粒徑、得到良好的濾速並可延長濾程。以含 SiO<sub>2</sub> 砥粒的研磨廢水作為研究對象，發現以 PACl 30 mg/L 在 pH 6-7 之間進行混凝可以將粒徑放大至 1.5 μm 以上，若再以微量 PAA 進行膠凝，可令粒徑放大至 4 微米以上，濾速則分別為 0.45、0.85 m/hr，SiO<sub>2</sub> 移除率約 92%，DOC 移除率約 68%。

## 六、參考文獻

1. 土肥俊郎，半導體平坦化技術，全華科技，中華民國87年四月，第3-46頁
2. 科學園區管理局，新竹科學園區半導體及光電製造業廢水處理設施績效提升輔導計畫，中華民國91年12月，第4-31頁
3. 科學園區管理區，新竹科學園區半導體及光電製造業廢水處理設施績效提升輔導計畫，中華民國90年12月，第4-102頁
4. H. Li a, A.G. Fane, H.G.L. Coster, S. Vigneswaran, An assessment of depolarization models of crossflow microfiltration by direct observation through the membrane, J. Membr. Sci 172 (2000) p.135-147.
5. Samuel D. Faust, Osman M. Aly, Chemistry of water treatment, 1999, p.365
6. US. Patent No.5,965,027
7. US. Patent No.4,276,180

表 1 原水水質分析結果

水質項目	分析結果
pH	8.7
Turbidity	334 NTU
Total SiO <sub>2</sub> Conc.	810.1 mg/L
SiO <sub>2</sub> Conc. after filtration by 0.45-μm membrane paper	362 mg/L
SiO <sub>2</sub> Conc. after filtration by 0.1-μm membrane paper	45.2 mg/L
DOC	50.7 mg/L

表 2 不同 pH 及加藥量下上澄液殘餘濁度值  
(單位, PACl:mg-Al/L; 濁度:NTU)

pH \ PACI	3	4	5	6	7	8
5	189.6	334	334	334	334	334
10	104.3	56	183	334	334	334
15	51.2	11.1	5.86	14.9	67.9	173
20	49.6	40.5	18.9	3.1	19.1	106.5
25	84.7	83.9	61.2	3.65	2.56	40.4
30	120	87.4	78.2	1.07	5.43	107

表三 優選參數的過濾性再篩選

PACI (mg/L)	15	20	25	25	30	30
pH	5	6	6	7	6	7
Time (sec)	3min 19sec	1min 57sec	2min 13sec	2min 31sec	1min 28sec	1min 41sec
SiO <sub>2</sub> (mg/L)	36.84	34.32	33.28	28.15	31.55	26.74

表 4 在 pH 6, 7 之下以不同劑量 PAA 膠凝的過濾性試驗

PACI	30 mg-Al/L					
pH	6			7		
PAA	0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5
Time (sec)	1min 26sec	1min 40sec	5min 9sec	2min 30sec	>5min	>5min

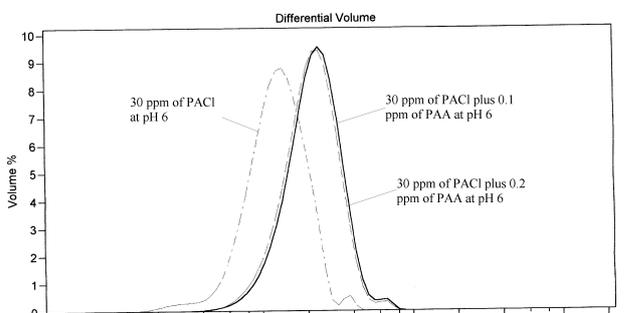


圖 1 原水經 PACI/PAA 預混後粒徑分析圖

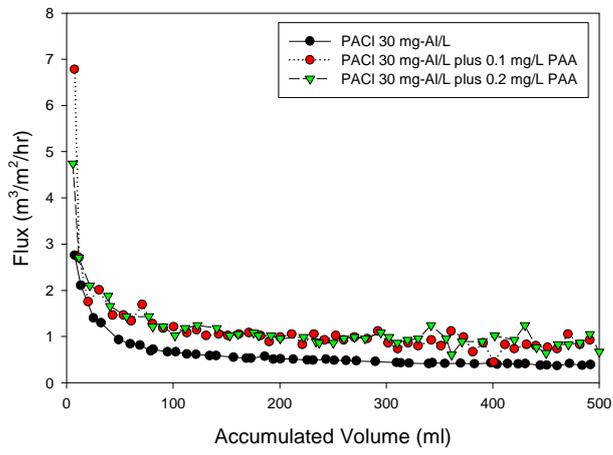


圖 2 原水經 PACI/PAA 預混後所得的  
通量對累積濾液圖